

无机矿物对铀离子的吸附研究进展

陈磊, 刘朋, 邓苗

成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都

Email: 1464681368@qq.com

收稿日期: 2021年5月10日; 录用日期: 2021年6月11日; 发布日期: 2021年6月18日

摘要

随着核能工业的发展, 产生大量的含铀工业废水, 若不经降浓处理而直接排放在周围环境中, 将会对生态环境和人类健康造成极大的威胁。无机矿物因其较大的比表面积、表面丰富的官能团、和成本较低的特点, 是吸附法处理废水应用中作为固体吸附剂的高潜力材料之一。在本论文中, 以无机矿物入手, 综述了近年来无机矿物用于铀酰离子的吸附研究, 以期对相关研究工作者提供参考。

关键词

铀离子, 无机矿物, 吸附法

Research Progress on the Adsorption of Uranium Ions by Inorganic Minerals

Lei Chen, Peng Liu, Miao Deng

College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu
Sichuan

Email: 1464681368@qq.com

Received: May 10th, 2021; accepted: Jun. 11th, 2021; published: Jun. 18th, 2021

Abstract

With the development of the nuclear energy industry, a large amount of uranium-containing industrial wastewater is produced. If it is directly discharged into the surrounding environment without undergoing concentration reduction treatment, it will pose a great threat to the ecological environment and human health. Inorganic minerals are one of the high potential materials used as solid adsorbents in the application of adsorption method for wastewater treatment due to their large specific surface area, abundant functional groups on the surface, and low cost. In this paper,

the studies on the adsorption of uranyl ions by inorganic minerals in recent years are reviewed, in order to provide reference for related researchers.

Keywords

Uranium Ion, Inorganic Mineral, Adsorption Method

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

铀是一种具有微弱放射性的重金属元素，是核电工业中唯一天然存在的核燃料。但是在其不当使用或矿石开采过程中会有大量含铀的工业废水产生，这些废水目前主要采取消极的放置隔离法，如 2013 年日本福岛核泄漏事件，至今 2021 年存储了大量的含铀废水，并且日本政府不负责任地拟排放于海水中，而这些废水可经过其他水流和动植物转移和转运被人类摄入，造成人体骨骼和肾脏功能的损害，对附近的生态环境和人类安全造成极大威胁[1]，世界卫生组织规定饮用水中铀浓度应 $<30 \mu\text{g/L}$ [2]。因此，对含铀废水的处理研究十分有必要。

目前，国内外对含铀废水的处理技术较多，需要一定工艺和技术得以实现，比如化学沉淀法[3]、膜分离法[4]、离子交换法[5]以及吸附法[6] [7] [8]等，这些方法各有自己的利弊。其中，吸附法具有操作简单、工艺成本低以及吸附剂开发灵活多样性和高效性的特点，使得关于对吸附法处理铀酰离子的研究较多，其核心是吸附剂，它需要较好的吸附容量和选择性。无机矿物来源广泛，表面含有大量的活性位点以及有较大的比表面积，是作为吸附剂吸附铀离子的一种理想材料。因此，本论文综述了近年来无机矿物对铀离子的吸附研究，并对全文进行了总结。

2. 无机矿物对铀离子的吸附

吸附法主要是通过固体吸附剂和吸附离子的相互作用，将铀离子固定在表面，这些相互作用主要包括物理吸附(范德华力)，化学吸附以及离子交换过程，化学吸附一般是指如含 O、P、S、N 原子的偕胺肟基、氨基、羟基和磷酸基等，与铀酰离子间形成较强的配位作用，这种吸附具有较强的选择性和吸附强度，一般来说大部分科学研究都聚焦于此类吸附剂的研究，而无机矿物天然含有丰富的官能团，以及高的孔斜率是做为吸附剂的理想材料，下面对其分类介绍。

2.1. 铀离子的性质

铀是一种对氧化还原十分敏感的金属，常与其他离子形成混合金属盐或氧化物，具有正三价、四价、五价以及六价多种化合价，但在水溶液中只有四价和六价是稳定的，四价的铀易被氧化为稳定高水溶解性的铀酰离子(UO_2^{2+})，所以当对废水中铀的分离和富集时，一般是对六价铀(U(VI))的处理。

2.2. 硅酸盐

硅酸盐是一种耐高温、耐辐照和耐酸碱的黏土矿物，主要由 Si 元素和 O 元素组成，并含有一些金属元素，这类材料具有对环境污染小，制备简单的特点，在水环境处理领域具有较广泛的应用。为了提高硅酸盐对铀离子的吸附容量和选择性，往往需要对硅酸盐矿石进行改性处理，如 Victoria Tobilko 等[9]使

用三乙基硅烷(APTES)作为改性剂对坡缕石(纤维状硅酸盐)和蒙脱石(层状硅酸盐)进行改性处理,结果显示改性过后的吸附剂相较于初始矿物提升了几倍的吸附容量,在 15~20 分钟的时间内即可达到吸附平衡,饱和吸附容量分别为 90.2 mg/g 和 83.3 mg/g,其吸附机理认为是 APTES 上的 NH_2 基团与铀酰离子形成有效的螯合物。沸石($\text{M}(\text{SiO}_2)_x(\text{AlO}_2)_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$)也是被用于吸附铀离子的,如 Shamshad 等[10]就报道了 pH、离子强度、腐殖酸、温度等条件对沸石吸附铀离子的影响,其吸附机理受 pH 影响, $\text{pH} < 8$ 时是外部络合,而 $\text{pH} > 8$ 时是内部络合。另外一些比如十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)改性的膨润土和硅藻土也有报道,在实验条件下具有接近 100% 的移除率。

2.3. 介孔硅

介孔硅是一种尺寸在 2~50 nm 范围内的硅基材料,它具有较大的比表面积、发达的孔道结构以及可调的孔径和形状,此外,表面的 Si-OH 基团具有很高的活性,易于与多种官能团发生偶联反应结合,这些官能团配体主要包括含氮配体、磷基配体、多巴胺等物质,含有丰富的活性位点,能够和铀离子有效配位,从而实现水中铀离子的高选择性和高容量吸附。如 Rinez Thapa 等[6]制备了一种双磷酸酯配体接枝的具有高度碳化表面的介孔硅铀吸附剂,该吸附剂显示出较好的选择性,并在流通色谱柱装置中使用硫酸作为解析液显示了良好的吸附/脱附性能。Chen 等[11]也制备了一种 ZrO_2 和介孔硅 SBA-15 复合的铀吸附剂, ZrO_2 的加入提升了材料的水热稳定性,但降低了 SBA-15 对铀的吸附性能,吸附动力学和等温线拟合结果显示吸附符合准二阶动力学和 langmuir 模型,反应是吸热过程,最大吸附容量为 326 mg/g,除了 SBA-15 以外, MCM-41 和 KIT-6 也是被改性应用较多的铀吸附剂材料。

2.4. 水滑石

水滑石又叫层状双金属氢氧化物(Layered double hydroxides, LDH),是一种黏土矿物,其结构和水镁石($\text{Mg}(\text{OH})_2$)类似。由于该材料具有较好的结构稳定性、层间离子的可交换性,常被用于吸附水体中的重金属离子,其中 Mg-Al、Ca-Al、Ni-Al 对铀离子的吸附均有文献报道,其吸附剂机理主要为离子交换、表面络合、静电作用等。如 Zou 等[7]报道了一种 Ca-Mg-Al 三金属的水滑石用于铀离子的吸附,经过煅烧改性过后,发现随煅烧温度提高(0~500 $^\circ\text{C}$),吸附容量由 132.5 mg/g 增加到 486.8 mg/g,这可能是因为煅烧增大了材料的比表面积,以及暴露更多的 Ca-O 键和水滑石结构具有的“记忆效应”导致的,当煅烧温度进一步增大时层状结构被破坏,此时生成的是混合金属的氧化物,比表面积减小,并且“记忆效应”也消失。此外,使用丙三醇对水滑石改性以增加有机官能团来提高吸附容量,以及 LDH 和 SiO_2 复合改善材料结构也有报道。

2.5. 金属氧化物矿石

金属氧化物具有较活泼的表面,与可溶性金属之间具有较好的亲和性,因此可被用于水溶液中重金属离子的去除,氧化铁如针铁矿、赤铁矿尤其是磁铁矿(Fe_3O_4)因来源广泛、成本低,表面活性位点丰富并且在磁场的作用下易于分离而广受欢迎。其对铀离子的吸附主要是通过表面位点与铀离子发生氧化还原反应形成表面复合物,复合物形成速率和种类与磁铁矿中 Fe(II)和 Fe(III)的摩尔比率有关[8]。另外,吸附容量还与颗粒表面结构可变性和缺陷密度有关,如四方针铁矿晶体含有大量孔道结构,以及暴露的铁原子位点具有比其他铁氧化物更高的吸附容量[12]。目前,研究主要聚焦于经过官能团改性 SiO_2 包裹 Fe_3O_4 的复合材料,另外一些腐殖酸和细菌改性的铁矿石也有报道[13]。二氧化钛(TiO_2)主要以锐钛矿、金红石和板钛矿存在,在较广的 pH 范围内具有很好的化学稳定性,其铀吸附机理主要是表面(110)晶面与铀离子形成双齿配合物[14]。

2.6. 其它矿物

除了上述提到的矿物以外,一些磷酸盐矿、卤素盐矿和硫化物盐矿也有报道用于铀离子的吸附行为,如羟基磷灰石可以通过表面络合,离子交换机理有效吸附铀离子,并且通过与聚丙烯酰胺复合或金属离子掺杂等方法提高吸附容量[15]。

3. 结论

本论文总结了无机矿物对铀离子的吸附研究,这些无机矿物通过表面功能化和材料复合显示出对铀较好的吸附性能,包括快速的吸附时间、较好的选择性以及较高的吸附容量。当然,尽管已经取得了显著的研究进展,但一些挑战仍然存在。1) 介孔硅类具有大的比表面积和孔可调的特性,而水滑石类具有较强的离子交换性能,因此这两种材料具有最高的吸附容量,但两者的不耐酸碱性一直是一个问题,因此,将来可以与一些金属氧化物复合如氧化钛和氧化铁等以提高机械和化学稳定性来防止在再生和吸附过程中结构崩塌,并且赋予吸附剂磁分离的特点。2) 金属氧化物在较广的 pH 范围内具有很好的稳定性,但对铀的吸附容量较差,在将来可以从制备方面入手,减小材料尺寸以提高比表面积,改善结构以暴露更多活性位点从而提高吸附容量。3) 在矿物的表面官能团功能化中,这些有机试剂的毒性和热稳定性应该是需要注意的,以及功能化工艺的复杂程度也应控制。

我们坚信,将来更多优异性能的铀吸附剂将会随科学家们的探索不断取得进展,并在学术界和工业界的持续努力下这些吸附剂的实际应用最终得以实现。

参考文献

- [1] Rong, Y. and Liang, X.S. (2018) A Study of the Impact of the Fukushima Nuclear Leak on East China Coastal Regions. *Atmosphere-Ocean*, **56**, 254-267. <https://doi.org/10.1080/07055900.2017.1421139>
- [2] Sahoo, S.K., Jha, V.N., Patra, A.C., Jha, S.K. and Kulkarni, M.S. (2020) Scientific Background and Methodology Adopted on Derivation of Regulatory Limit for Uranium in Drinking Water—A Global Perspective. *Environmental Advances*, **2**, Article ID: 100020. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100020>
- [3] Li, Z.-J., Wang, L., Yuan, L.-Y., Xiao, C.-L., Mei, L., Zheng, L.-R., et al. (2015) Efficient Removal of Uranium from Aqueous Solution by Zero-Valent Iron Nanoparticle and Its Graphene Composite. *Journal of Hazardous Materials*, **290**, 26-33. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.028>
- [4] Zhou, C., Ontiveros-Valencia, A., de Saint Cyr, L.C., Zevin, A.S., Carey, S.E., Krajmalnik-Brown, R., et al. (2014) Uranium Removal and Microbial Community in a H₂-Based Membrane Biofilm Reactor. *Water Research*, **64**, 255-264. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.07.013>
- [5] Manos, M.J. and Kanatzidis, M.G. (2012) Layered Metal Sulfides Capture Uranium from Seawater. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 16441-16446. <https://doi.org/10.1021/ja308028n>
- [6] Thapa, R., Rahmani, A., Turhanen, P., Taskinen, A., Nissinen, T., Neitola, R., et al. (2021) Recovery of Uranium with Bisphosphonate Modified Mesoporous Silicon. *Separation and Purification Technology*, **272**, Article ID: 118913. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118913>
- [7] Zou, Y., Wang, X., Wu, F., Yu, S., Hu, Y., Song, W., et al. (2016) Controllable Synthesis of Ca-Mg-Al Layered Double Hydroxides and Calcined Layered Double Oxides for the Efficient Removal of U(VI) from Wastewater Solutions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **5**, 1173-1185. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02550>
- [8] Latta, D.E., Gorski, C.A., Boyanov, M.I., Boyanov, M.I., O'Loughlin, E.J., Kemner, K.M., et al. (2012) Influence of Magnetite Stoichiometry on U(VI) Reduction. *Environmental Science & Technology*, **46**, 778-786. <https://doi.org/10.1021/es2024912>
- [9] Tobilkov, V., Spasonova, L., Kovalchuk, I., Kornilovych, B., Kornilovych, B. and Kholodko, Y. (2019) Adsorption of Uranium (VI) from Aqueous Solutions by Amino-functionalized Clay Minerals. *Colloids and Interfaces*, **3**, Article No. 41. <https://doi.org/10.3390/colloids3010041>
- [10] Khan, S., Anjum, R. and Bilal, M. (2021) Revealing Chemical Speciation Behaviors in Aqueous Solutions for Uranium (VI) and Europium (III) Adsorption on Zeolite. *Environmental Technology & Innovation*, **22**, Article ID: 101503. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101503>

-
- [11] Chen, L., Yang, W., He, X., Wang, E., Xian, Q., Dan, H., *et al.* (2020) A Convenient One-Step Synthesis of Mesoporous ZrO₂/SBA-15 and Its Uranium Adsorption Properties. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **326**, 1027-1037. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07372-6>
- [12] Yusan, S.D. and Erenturk, S.A. (2011) Sorption Behaviors of Uranium (VI) Ions on α -FeOOH. *Desalination*, **269**, 58-66. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.10.042>
- [13] 谢水波, 冯敏, 杨金辉, 刘金香, 吴宇琦, 周谦. 腐殖酸改性针铁矿对铀 U(VI)的吸附性能及机理研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34(9): 2271-2278.
- [14] Roques, J., Veilly, E. and Simoni, E. (2009) Periodic Density Functional Theory Investigation of the Uranyl Ion Sorption on Three Mineral Surfaces: A Comparative Study. *International Journal of Molecular Sciences*, **10**, 2633-2661. <https://doi.org/10.3390/ijms10062633>
- [15] Skwarek, E., Gładysz-Płaska, A., Choromańska, J.B. and Broda, E. (2019) Adsorption of Uranium Ions on Nano-Hydroxyapatite and Modified by Ca and Ag Ions. *Adsorption*, **25**, 639-647. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00063-z>